

減圧水素雰囲気での鉄及び銅の浮遊帯溶融精製

著者	石川 幸雄, 三村 耕司, 一色 実
雑誌名	東北大学素材工学研究所彙報 = Bulletin of the Institute for Advanced Materials Processing, Tohoku University
巻	51
号	1/2
ページ	10-18
発行年	1995-12
URL	http://hdl.handle.net/10097/34017

減圧水素雰囲気での鉄及び銅の浮遊帯熔融精製

石川 幸雄*, 三村 耕司*, 一色 実*

Floating Zone-Melting of Iron and Copper under Reduced Hydrogen Atmosphere.

By Yukio ISHIKAWA, Kouji MIMURA and Minoru ISSHIKI

Floating zone-melting method under reduced hydrogen pressure was applied for purification of iron and copper. Purification effect was estimated by residual resistivity ratio (RRR). RRR of starting material were 1000 and 2500 for iron and copper, respectively. RRR of purified specimen were approximately ten times larger than those of starting materials. Floating zone-melting under reduced hydrogen pressure is a promising method for purification of iron and copper. (Received September 29, 1995)

key words: Fe, Cu, Floating zone-melting, high purity metals, purification, residual resistivity ratio

1. 緒 言

浮遊帯熔融精製法 (Floating zone-melting)¹⁾ は、るつぼからの汚染がないことから、研究室規模の金属の高純度化にひろく用いられてきた。たとえば鉄の場合には、高木ら²⁾ による超高真空中の浮遊帯熔融精製が行われるまでは、残留抵抗比が3000以上の高純度鉄は得られていなかった。その後、一色らは、イオン交換法を主体とする精製プロセスで得られた鉄に常圧水素中で浮遊帯熔融精製を行うことにより、さらに残留抵抗比の大きな高純度鉄を作製した³⁾。これらの高純度鉄は、鉄本来の物理的・化学的および機械的性質の解明に貢献してきた。

浮遊帯熔融精製法では、通常の帯熔融法と同様の液相／固相間の分配による金属不純物の精製効果に加えて、雰囲気による精製効果が期待できる。たとえば高純度水素中における浮遊帯熔融精製法では、通常の帯熔融法と同様の液相／固相間の分配による金属不純物の精製効果に加えて、酸素、炭素、窒素等の侵入型不純物に対しても精製効果があることが予想される。また超高真空中の浮遊帯熔融法の場合には、母相と不純物あるいは不純物を含む化合物との蒸気圧の差による付加的な精製効果があると考えられる。精製効果は、目的金属と不純物との蒸気圧差が大きいほうが高い。したがって超高真空中の浮遊帯熔融法は、高融点あるいは蒸気圧の低い金属の精製に向いているといえる。たとえばモリブデンやタングステンには、超高真空中の電子ビーム溶解による浮遊帯熔融法が高純度化に極めて有効である。逆に目的金属の蒸発損失が大きい場合には、不純物の濃縮の為に、精製効果の向上の目的でパス回数を増やしたり熔融帯の移動を遅くするとかえって純度の低下を招く恐れがある。

一方常圧の高純度水素中の浮遊帯熔融精製では、目的金属の蒸発損失は抑えられるものの、超高真空中の場合に期待される蒸気圧差による金属不純物の精製効果は期待できない。そこで本研

究では、目的金属の蒸発損失をおさえ、かつ蒸気圧差に基づく精製効果および水素化物の形成除去による精製効果が期待できる減圧の水素雰囲気での浮遊帯熔融法により、鉄及び銅の高純度精製を試みた。

2. 実験方法

実験に用いた装置の概略を Fig. 1 に示す。主排気系には広い圧力範囲で使用可能なターボ分子ポンプ (TMP) を用いている。PID 式のガス圧調節器とマスフローコントローラー (MFC) およびニードルバルブを組み合わせることにより、常圧から 10^{-3}Pa の範囲でガスを流した状態で圧力調整可能となっている。加熱方式は雰囲気調整が容易な高周波誘導加熱を選択し、 400kHz , 20kW の電源を用いた。鉄には熔融帯の幅を狭くするためにコンセントレーターのついた 1 ターンのコイルを用いた。銅の場合は、鉄に用いたものと同じ形状のコイルでは溶解開始時に熔融帯を保持するのが極めて困難であったため、Le Henecy⁴⁾ による円錐型の多段コイルを簡略化した 3 ターンのコイルを用いた。

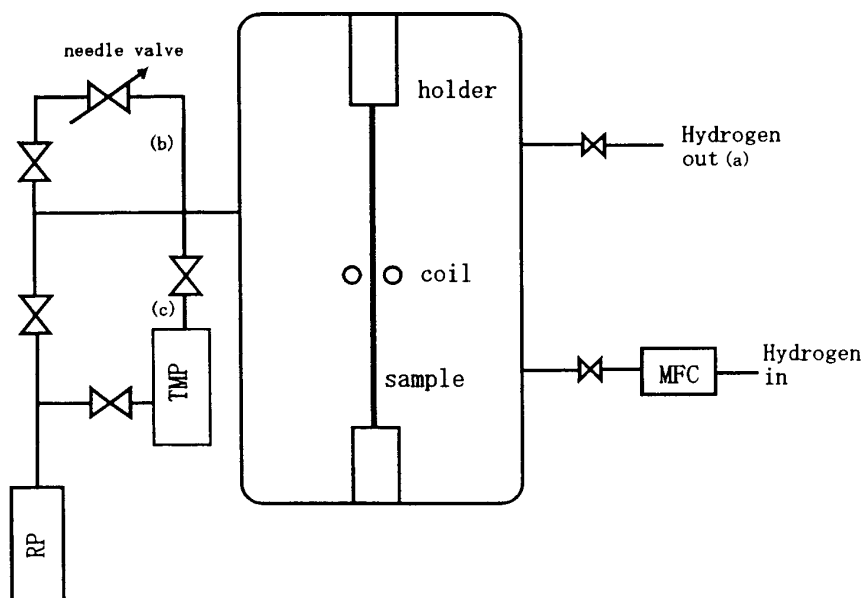


Fig. 1 Schematic diagram of the apparatus for floating zone-melting under hydrogen atmosphere. TMP: Turbo Molecular Pump, RP: Rotary Pump, MFC: Mass Flow Controller, Hydrogen paths : (a) atmospheric pressure (b) reduced pressure ($\sim 2\text{kPa}$) (c) reduced pressure ($1\sim 0.1\text{Pa}$)

原料の鉄及び銅は、ガス成分をのぞいた公称純度で 99.999% (5N) のものである。鉄の主要な不純物は銅及びコバルトであり、添付されていた分析値はそれぞれ 2 mass ppm である。ガス成分は炭素が 23 mass ppm, 酸素が 98 mass ppm, 窒素・水素は共に 1 mass ppm であった。鉄については、侵入型不純物の精製効果に対する水素圧力の影響を調べるため、同一の試料を異なる水素圧力中で段階的に浮遊溶解し、特に酸素に注目して不活性ガス中溶解法により分析した。浮遊帯熔融精製の前処理には、鉄、銅ともに電解研磨を行った。電解研磨の後にはイオン交換水で超音波洗浄を行ない、浮遊帯熔融精製を行うまではドライボックス中に保管した。本実験では、鉄及び銅の熔融帯の幅は試料直径程度であり、浮遊帯熔融精製をかけた長さはおおむね 150mm である。

精製効果の評価は、残留抵抗比 {室温 (25℃に補正) と 4.2K での比抵抗の比} 測定により行った。残留抵抗比測定には四端子法を用いた。電圧端子間の長さは 100mm とし、Advantest 社製のデジタルボルトメータ (R6561, 分解能 10nV) および直流電源 (TR6143, 最大 2A) を用いた。液体ヘリウム温度での抵抗測定の際には、電圧端子間の起電力が $1\mu\text{V}$ 以上となるよう電流値を設定した。電圧測定用の導線には白金線を用い、焼鈍後の試料にスポット溶接した。電圧端子の接合部に起因する起電力をのぞくため、電流の極性を反転して平均の起電力を測定した。1つの温度で2種類の電流値を用いて、電圧端子と試料の接合がオーミック性である事を確認した。測定は1つの電流値で4回行い、その平均を求めた。

よく焼き鈍した金属であれば、一般には残留抵抗比が大きいほうが純度が良いといえる。ただし不純物の種類や存在状態によっては、化学的純度と残留抵抗比の対応が良くない場合があることには注意が必要である。一般に不純物が析出物を形成すると、固溶している場合に比べて電気抵抗に対する寄与がずっと小さくなる。固溶限の小さい元素や不純物間の化合物が形成され易い場合には、試料の熱処理の雰囲気や条件に注意する必要がある。

いずれの場合も、帯熔融精製した試料を直径 0.5mm まで加工して、乾水素処理を行った後に残留抵抗比を測定した。乾水素処理はいずれの場合も 86.4ks (24h) おこない、処理温度は鉄及び銅の場合それぞれ 1073K (800℃) および 923K (650℃) を用いた。予備実験により、これらの焼鈍条件により完全焼き鈍し状態になることがわかっている。また、700℃以上で透明石英容器を用いて乾水素処理すると、試料の表面がシリコンで汚染されることが知られている^{2) 5)}。そこで、鉄の場合は乾水素処理後に直径 0.4mm となるまで電解研磨を施した。また鉄の液体ヘリウム温度での抵抗測定の場合には、測定時の電流により生じる磁気抵抗の影響を最小にするため縦磁場を印可する必要があることが知られている⁵⁾。ここでも、約 60kA/m の縦磁場中で抵抗測定を行った。

3. 実験結果

3.1 鉄の浮遊帯熔融精製

まずはじめに、イオン交換法を主体として作製された鉄に対して減圧水素中の浮遊帯熔融精製を行い、ガス成分分析及び残留抵抗比測定により本装置の精製能力を検討した。異なる水素圧力で浮遊帯熔融し、本研究で用いた鉄の侵入型不純物のうちでも含有量の多かった酸素に対する精製効果を調べた。検討を行った水素圧力は、105kPa (わずかに加圧、以下常圧水素と称する)、20kPa, 2kPa, 0.7Pa である。さらに、比較のため真空中 ($1\times 10^{-4}\text{Pa}$) でも溶解を行った。ロットごとの初期酸素濃度のばらつきの影響を抑えるため、長さ 200mm の1本の試料のうち、1つの圧力条件について 20mm ずつ溶解を行って比較することにした。本研究で用いた試料は、最終的に電解採取されたものであり、浮遊帯熔融精製の前には溶解は行っていない。電解採取したままの金属では、金属不純物が少ない場合にもガス成分を多く含んでいたり、あるいは電解液等の水分が取り込まれていることもある。この場合、予備的な溶解無しに浮遊帯熔融精製すると、熔融部がふくれたり、スプラッシュがおこる。熔融部のふくれやスプラッシュが起きると熔融帯の移動速度を一定に保つことが難しくなる。そこで、初期の条件を同一にし、かつ水素圧力だけ変えて溶解時間 (熔融帯の移動速度) をそろえるために、水素圧力を変えた実験に先立ち、熔融部の膨れが起きなくなるまで 2kPa で 2 パス浮遊帯熔融精製を行った。予備の溶解および圧力を変えた実験共に熔融帯は上方から下方へ移動した。熔融帯移動速度は 60mm/h (2mm/min) とし、1つの圧力条件について 2 パスかけた。この条件は、鉄の脱酸に用いられる δ 温度域での水素中の焼鈍⁶⁾、いわゆる δ 処理で脱酸に要する時間から推定した。

溶解後、水素圧力の異なる条件ごとに重さ約 1 g 程度の大きさに切断し、電解研磨した後に不活性ガス溶融法により酸素分析を行った。分析に用いた装置は、LECO TC-436 である。分析結果を Table. 1 に示す。いずれの条件でも酸素は定量下限に近い 1mass ppm 程度になっており、減圧水素雰囲気での浮遊帯溶融精製法が高純度鉄からの酸素の除去に極めて有効であることがわかる。

Table 1 Oxygen analysis results of floating zone-melted Fe under various hydrogen pressure. The inert gas fusion method was used for the analysis.

	Starting material	105kPa	20kPa	2kPa	0.7Pa	10 ⁻⁴ Pa
Oxygen (mass ppm)	98	1.1	1.2	1.2	0.8	0.8

一般に不活性ガス溶融法では、前処理に電解研磨を行った場合でも表面酸化物に起因する正の誤差があることを考慮する必要がある⁷⁾。特に酸素濃度が 1mass ppm 程度と定量下限に近い場合、表面酸化膜の影響は著しい。酸素の精製効果に及ぼす水素圧力の影響や、超高真空中の溶解との比較を行うために、定量下限の低い荷電粒子放射化分析⁸⁾の適用を考えている。

次に、残留抵抗比測定のための試料を作製した。陰イオン交換法に基づく方法で鉄を精製した場合³⁾と同様に、全部で10パス精製を行った。はじめの5パスを減圧水素雰囲気、のこり5パスを真空中で溶解した。減圧水素中での溶融帯移動速度は、溶融帯のふくれが極端に大きくならないように 120mm/h (2mm/min) 程度とした。酸素の除去について検討した結果、1 massppm 程度までなら水素圧力によらずに精製可能であることがわかったので、はじめの2パスについては溶融帯のふくれが比較的小さい 0.7Pa で、残りの3パスは溶融帯の幅を一定に保ち易い 2kPa で溶融帯溶融精製を行った。2kPa 以上の水素圧力で溶解した場合は、チャンバー内部観察用の窓の内側に鉄が蒸着する事はほとんどなかった。水素圧力 0.7Pa で溶解した場合には薄く鉄が蒸着したけれども、2パス程度では内部観察に支障を来すことはなかった。

真空中で鉄を溶解する場合、溶融帯移動速度が小さい場合にはチャンバー内部観察用の窓に鉄が蒸着して内部が観察できなくなることがわかっている。高周波溶解の場合溶融部の攪拌効果が大きいので、精製効果に対する溶融帯移動速度の影響は顕著ではない。また、鉄の蒸発による見かけの不純物の濃縮を避ける意味でも、溶融帯を安定に保持できる範囲内であれば大きな移動速度が望ましい。ここでは、溶融帯移動速度を 300mm/h (5mm/min) とした。直径 7mm の出発材を用いた場合、10パスの精製を行った後の直径は 5mm であった。蒸発損失の大部分は真空中の溶解の際に生じたものである。

精製した試料は冷間で直径 3mm まで溝ロール圧延加工した後、引き抜きにより直径 0.5mm まで加工した。直径 2mm まで加工した段階で、電解研磨により一度表面汚染部を除去した。乾水素処理の後に残留抵抗比を測定した結果を Fig. 2 に示す。実験方法で述べたように、4.2K での抵抗測定は磁場中で行っている。以下、得られた抵抗比を $RRR_{H,4.2K}$ と称することにする。横軸は試料全長で規格化した試料の位置で、原点が始端（溶融開始部）、1 のところが終端である。白抜きの点が 4.2K での実測値を示している。出発材料を水素処理しただけのものが約 1000 程度の残留抵抗値であるのに対して、浮遊帯溶融精製したものの $RRR_{H,4.2K}$ は頭部で 7000、中央部で 8000 近く、末尾で 4000 となっており、不純物の偏析による精製効果が顕著であることがわかる。

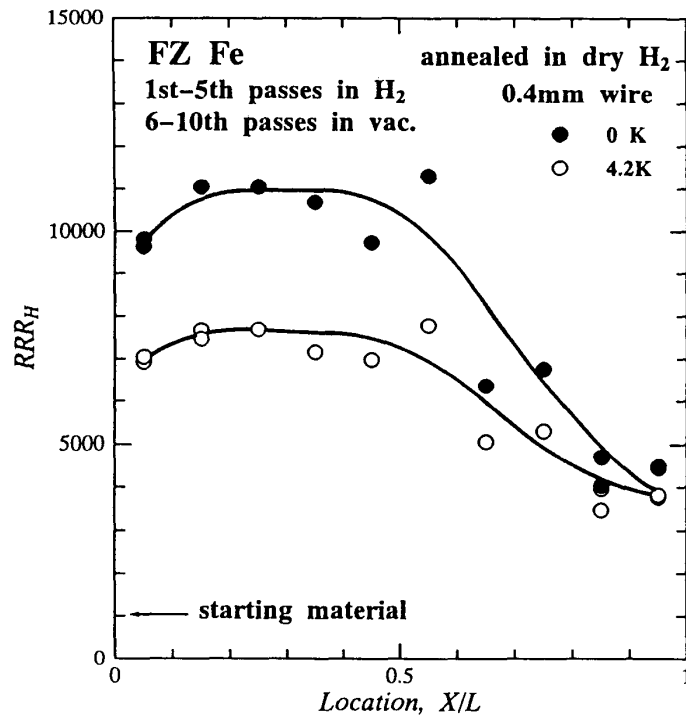


Fig. 2 Residual resistivity ratio profile of floating zone-melted iron. Specimen were cold worked and hydrogen treated at 1073K. Resistivity at 4.2K were measured under longitudinal magnetic field.

また、不純物が濃縮している末尾でも出発材よりも $RRR_{H,4.2K}$ が大きくなっていることから、通常の偏析による精製の他に、不純物の蒸発による精製効果も無視できないことが推測される。

ところで鉄のような強磁性体の場合には、通常の格子振動による比抵抗以外に温度に依存する成分があることが知られている。

$$\rho(T) = \rho(0) + \rho_P(T) + \alpha T + \beta T^2 \quad (1)$$

ここで $\rho(0)$ は残留比抵抗、 $\rho_P(T)$ は格子振動による比抵抗、 α 、 β は材料定数である。ここでは、イオン交換法を主とするプロセスで作製された高純度鉄で求められた α 、 β ⁵⁾ を用いて、強磁性に起因する温度依存性を補正した $RRR_{H,0K}$ を求めた結果を黒丸で示した。純度の高い中央部では、4.2K の残留抵抗比の実測値と絶対零度への外挿値との差が大きい。出発材の場合は純度が低いため、温度依存性の補正を行ってもほとんど変化がみられなかった。精製した試料の補正後の残留抵抗比は頭部から中央部で10000を越えており、本実験で行った浮遊帯熔融精製法が高い精製効果を有することがわかった。

現在、浮遊帯熔融精製した試料について、グロー放電質量分析法による純度評価を依頼している。また侵入型不純物については、放射化分析による評価を現在検討中である。

3.2 銅の減圧水素雰囲気での浮遊帯熔融精製

銅は熱伝導率が高い、溶湯の密度が高い、表面張力が小さいといった要因のため、浮遊帯熔融精製が難しい金属の一つである。銅の浮遊帯熔融精製については、Le Hericy が提案した円錐

型誘導コイル⁴⁾を用いた Bruning の報告があるのみである⁹⁾。彼らは出発材として RRR 10000 の電解精製銅を用いて、9 パス浮遊帯溶融精製を行い、公表された値としてはもっとも高い RRR 22000 の銅を得ている。横型の帯溶融精製の場合には、後に述べる残留抵抗比測定用試料の寸法効果を補正しても RRR が 10000 を越えた例がない¹⁰⁾。ことを考えると、浮遊帯溶融精製が極めて有効であることがわかる。ただし Bruning らは、真空中で溶解を行うと銅の蒸発損失が大きく、窓への蒸着によりチャンバー内部の観察が困難になるため、常圧の高純度ヘリウムまたは高純度アルゴン中で浮遊帯溶融精製を行っている。この場合、超高真空中や高純度水素中の溶解で期待される蒸気圧の高い成分やガス成分の精製効果は余り期待できない。現在、金属不純物に関して 5–6N レベルの銅は、硫酸浴を用いた電解精製により工業的に生産可能になっている¹⁰⁾。しかし硫酸浴を用いた場合には、銅の機械的性質に顕著な影響がある硫黄を 0.6 mass ppm 以下に精製する事は困難である。横型の帯溶融精製や真空中の溶解でも、硫黄を更に精製する事は容易ではない。機械的性質の改善のための硫黄の除去を目的として、硫化物を形成し易い希土類元素を添加して帯溶融精製を試みた例がある。硫黄については 0.1 mass ppm まで低下するものの、総体的な純度の指標である残留抵抗比は 1000 程度である。

本実験では、目的金属の蒸発ロスを抑えながら、ガス成分や蒸気圧の高い成分の精製効果が期待できる減圧水素雰囲気での浮遊帯溶融精製を銅に試みた。銅の場合には、残留抵抗比に対する内部酸化の影響が大きい事が知られている^{9) 11)}。化学的純度に対応する残留抵抗比を得るためには、内部酸化が起こらない条件で試料の処理を行う必要がある。本研究では、浮遊帯溶融精製法及び残留抵抗比測定用試料の焼鈍ともに水素雰囲気を用い、内部酸化による見かけの残留抵抗比増加が起こらないよう配慮した。

試作した円錐形のコイルを用いて直径 5mm の試料の溶解を試みた結果、本研究で用いた電源では水素圧力が 2kPa 以上では溶解が困難であることが解った。比較的溶解が容易な水素圧は 0.7Pa であった。この圧力で、溶融帯移動速度 120mm/h (2mm/min) で 5 パス精製した。得られた試料の外観を Photo. 1 に示す。真空中で鉄を溶解した場合と異なり、試料の直径は精製前とほとんど変わっていない。鉄の場合と同様に 0.5mm まで加工し、923K, 86.4ks (650℃, 24h)

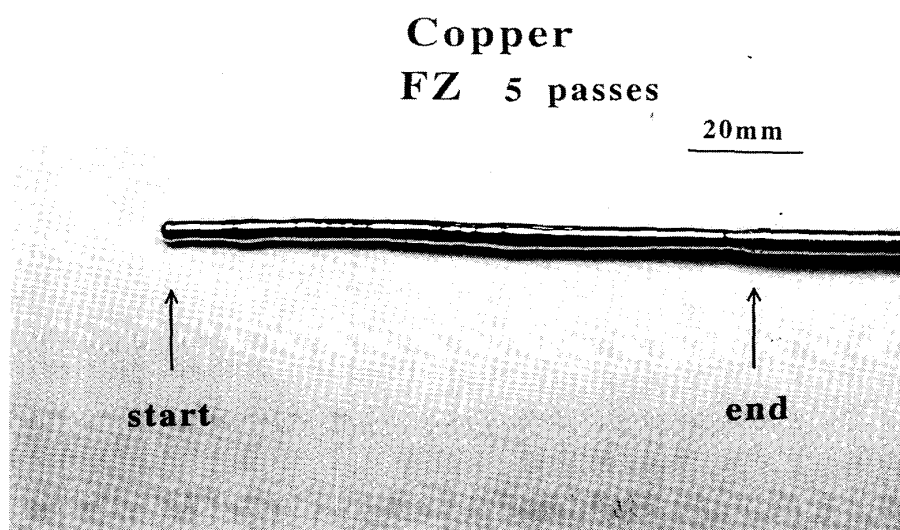


Photo. 1 Floating zone-melted copper under hydrogen atmosphere of 0.7Pa.

の乾水素処理の後残留抵抗比測定を行った結果を Fig. 3 に示す. 横軸の原点が始端側である. 白抜きデータの直径 0.5mm の線材の測定値である. 出発材の残留抵抗比が2500程度であるのに対して, 精製した銅では始端から中心まで残留抵抗比が7000から8000, 終端側で6000であり, 明瞭な精製効果がある事がわかる. この場合も, 鉄と同様に試料位置によらず残留抵抗比が出発材に対して全体的に大きくなっている事から, 偏析による精製以外にガス成分あるいは蒸気圧の高い成分の除去も起こっている事が予想される.

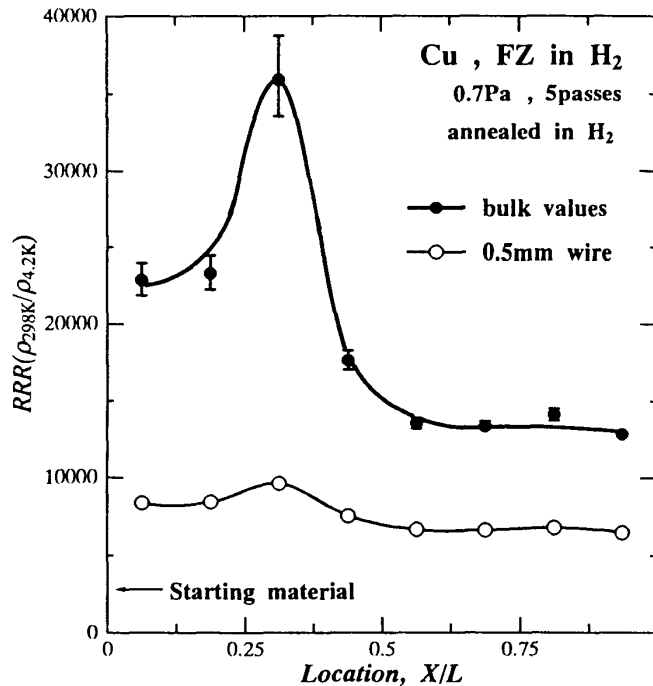


Fig. 3 Residual resistivity ratio profile of floating zone-melted copper. Specimen were cold worked and hydrogen treated at 923K.

銅のように平均自由行程が大きい場合, 4.2K での比抵抗は試料寸法依存性がある事が知られている. これは表面散乱に起因する比抵抗増加があるためで, 線材の場合化学的純度が同じでも線径が小さいほど比抵抗が大きくなる. 銅のようにフェルミ面が球形に近く, 比較的自由電子モデルからのずれが小さい金属の場合には, 理論的な計算から求めた比抵抗の試料寸法依存性と実験的に求めた試料寸法依存性が一致する. 表面散乱のない(バルクの)残留抵抗比を RRR_B , 直径 d/mm の線材の残留抵抗比を RRR_W とすれば¹²⁾,

$$(RRR_B)^{-1} = (RRR_W)^{-1} - 3.8 \times 10^{-5} \cdot (d/\text{mm})^{-1} \quad (2)$$

この式は, 実験的には RRR_B が 10^4 (直径 0.5mm の線材で RRR_W が 5000) の高純度銅で確かめられている. 図 4 の黒丸のデータは, 式(2)に従って直径 0.5mm の線材の残留抵抗比 RRR_W をバルクの値 RRR_B に換算したものである. (2)式の係数 3.8×10^{-5} は $\pm 1 \times 10^{-6}$ の誤差がある. 測定値の平均値に対して試料寸法効果を補正したときの, (2)式の係数の誤差に対応する誤差範囲をエラーバーで示した. バルクの残留抵抗比が20000以下の場合には, 試料寸法の効果を補正するときの誤差は無視し得る程度である.

出発材のバルクの残留抵抗比は2500から3000になる程度であるが、始端側のバルクの残留抵抗比はほぼ22000となっている。Bruningらが浮遊帯熔融精製した直径9mmの銅単結晶で得た22000を寸法効果補正した値は24300であるので、これにせまる純度であるといえる。始端側から三番目の点は寸法効果補正後の残留抵抗比が36000となっている。試料寸法効果補正時の誤差を考慮しても、この部分の銅の残留抵抗比は公表された中では最も高いものであるといえる。グロー放電質量分析等の分析を行って化学的純度の評価も行う必要があるが、出発材の純度がBruningらよりずっと低い事、本実験のほうがパス回数が少ない事を考慮すると、減圧水素雰囲気での銅の帯熔融精製法が極めて有効である事が解る。

現在同様の水素圧力で7パス精製を行ない、パス回数を増やしても試料の蒸発による直径の減少がほとんどない事を確認している。現在この試料についての残留抵抗比測定及びグロー放電質量分析を行っている。0.7Paでパス回数の影響を調べた後は、水素圧力が高くても溶解可能と予想されるより太い試料を用いて、広い水素圧力で系統的に浮遊帯熔融精製を行い、精製効果および精製機構について検討を行う予定である。

4. 結 言

鉄及び銅について、減圧水素雰囲気での浮遊帯熔融精製を行った。精製効果の評価のために残留抵抗比測定を行い、鉄および銅いずれの場合も減圧水素雰囲気での浮遊帯熔融精製が優れた精製効果を持つ方法であることがわかった。得られた銅の残留抵抗比の試料寸法効果補正值は、公表された中で最高のものである。今後得られた金属の化学的純度評価を行う事により、特に銅について精製法の最適化及び精製機構について検討を行う予定である。

謝 辞

出発材として用いた高純度鉄は昭和電工より、また高純度銅は日鉱金属より提供して頂きました。また、精製した鉄及び銅の直径2mmまでの加工について便宜をはかってくださいました東北大学金属材料研究所鈴木謙爾所長、小野陞氏および実際に加工して頂いた播磨宣幸氏に感謝いたします。鉄中の酸素分析に協力して頂きましたジャパンエナジー分析センターおよびジャパンエナジー材料・部品研究所新藤裕一郎氏に感謝いたします。

銅の溶解用の高周波コイルは素材工学研究所・研究機器試作室で加工して頂きました。ここに記して謝意を表します。

文 献

- 1) Pfann, W. G.: *Zone Melting*, 2nd ed., (1966), John Wiley & Sons, Inc.
- 2) Takaki, S. ; Kimura, H.: *Scripta Metall.*, **10** (1976), 1095.
- 3) Isshiki, M. ; Igaki, K.: *Trans. JIM.*, **18** (1977), 412.
- 4) Le Hericy, J.: *C. R. Acad. Sci., Paris*, **251** (1961), 1509.
- 5) Isshiki, M. ; Igaki, K.: *Trans. JIM.*, **19** (1978), 432.
- 6) 和田宏明, 坂本甲子郎: *日本金属学会誌*, **10** (1977), 981.
- 7) 高張友夫, 安彦兼次, 小鹿原猪一, 今北毅, 針間矢宣一, 猪熊康夫, 猪股吉晴, 石橋耀一, 田中清之, 富山茂樹, 森本行俊, 伴弘一, 菊池正, 大河内春乃, 古谷圭一: *鉄と鋼*, **78**, (1992), 774.
- 8) Isshiki, M. ; Arakawa, K. ; Satoh, S. ; Nagano, M. ; Fukuda, Y. ; Chiba, K. ; Igaki, K.: *Trans.*

ISIJ, **23** (1983), 796.

- 9) Bruning, H. ; Le Hericy, J. ; Lucke, K.: Ann. Chem. Fr., **10** (1985), 521.
- 10) 三宅保彦：日本金属学会報, **31** (1992), 267.
- 11) 岩村卓郎：新素材, (1991), No.5, 49.
- 12) 三村耕司, 石川幸雄, 一色実：日本金属学会秋期大会講演概要集, (1994), 255.